

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DAS PLANTAS CIANOGENICAS DO BRASIL

POR

OTHON MACHADO

1.º Tenente Médico do Exército

e

PAULO OCCHIONI

Da Secção de Biología do Serviço Florestal

INTRODUÇÃO

Visamos neste trabalho, entre outros fins, chamar a atenção de todos que se interessam por nossa flora, para os vegetais que produzem ácido cianídrico ou seus derivados.

Julgamos que esses vegetais devem ser amplamente conhecidos, não só para serem cautelosamente evitados, por causa dos malefícios que poderão ocasionar aos homens e aos animais, senão, também, para que possam ser aproveitados por aqueles, quer na medicina, como medicamentos, quer na indústria, como matéria prima.

Não é de mais salientar que o ácido cianídrico (o terrível ácido prúsico) tão memoravelmente ligado à história da Química Brasileira pela *função ciânica*, criada pelo professor DOMINGOS FREIRE, conforme lembra PEGUEIRO DO AMARAL (11), é agente vulnerante muito frequente nos vegetais.

A sua presença, de há muito assinalada em várias plantas, é agora demonstrada em espécie da família *Bignoniaceae*.

Nesta contribuição, apresentamos os resultados das pesquisas que fizemos no *Tanaecium nocturnum* (B. Rod.) Bur. et Schum (3). À vista dos mesmos, podemos concluir que o "aroma muito forte e muito semelhante ao das amêndoas amargas", a que BARBOSA RODRIGUES (2) faz referência e que PACHECO LEÃO (10). DUCKE (7 a) e CAMPOS PORTO (4) também mencionaram, corre por conta do composto cianídrico nele existente.

Pelas reações químicas que lhe são próprias, verificamos a presença da nitrila fórnica; pela argentimetria, dosamos o seu teor em ácido cianídrico.

Completamos a descrição fitológica com observações sobre a histologia da folha e do caule.

Quanto às outras plantas cianogênicas brasileiras, serão tratadas nos trabalhos que apresentaremos em continuação a este.

I

Tanaecium nocturnum (BARBOSA RODRIGUES). Bur. et Schum. (3)

Sinonímia científica: *Osmhydrophora nocturna* Barb. Rodr. (2) *Osmohydrophora nocturna* Barb. Rodr. (3)

Sinonímia vulgar: Korimbó da mata; Corimbó da mata (11).

Relata BARBOSA RODRIGUES (2) que, no sítio de *Caxangá*, em Manaus (Amazonas), durante três anos sucessivos observou com assiduidade uma *Bignoniaceae* escandente comum naquela região, da qual ponde, logo que conseguiu obter as raras flores, chegar às conclusões seguintes:

a) que se tratava de um gênero novo, cujas características descreveu em *Vellozia* (2);

b) que também era nova a espécie, à qual deu a denominação de *nocturna*, obedecendo à orientação do genial LINNEU que, assim, denominava as plantas cujas flores desabrocham à noite;

c) que a seiva abundante, promanada das suas hastes recentemente cortadas, é possuidora de "intenso aroma de amêndoas amargas, motivo pelo qual é, pelos naturais, aproveitada a planta, não só para a confecção de banhos odorantes, como também (as flores) para perfumar peças de indumentárias sobre as quais são depostas";

d) que o aroma desse líquido lembrou ao referido naturalista a criação do vocábulo *Osmhydrophora*, formado pela reunião das palavras gregas *osmi*, odor, aroma, *hydros*, água, líquido, seiva, *phoros*, que possui, tem, leva.

BUREAU e SCHUMANN (14) não aceitaram a criação do gênero proposto pelo botânico patricio, porque os caracteres dessa planta indicavam a sua inclusão no gênero *Tanaecium* criado por SCHWARTZ em 1788, mantendo, porém, válida a espécie proposta pelo autor nacional.

LÖFGREN (8), do mesmo modo, rejeitou o gênero proposto por BARBOSA RODRIGUES.

Convem, desde logo, notar-se, que, com relação aos nomes vulgares, BARBOSA RODRIGUES (2), para evitar as confusões comuns consequentes às

referidas denominações, lembrou que *Korimbó da mata* (*Tanaccium nocturnum* (B. Rod.) Bur. et Schum.), não deve ser confundido com *Korimbó-uacú*, ou *Canela de yakamin*, que é uma *Piperaceae* do gênero *Arthante*; tão pouco com o *Cipó-Payé* ou *Cipó-Corimbó*, que é uma *Convolvulaceae* do gênero *Ipomoea*; adverte, ainda, o notável naturalista que tais equívocos poderão surgir, por que “todas essas plantas enumeradas possuem cheiro de amêndoas amargas”, provavelmente — acrescentamos nós — por conterem substâncias cianídricas, como ocorre com o *Tanaccium*, em apreço.

“Isto posto, transcrevemos a diagnose da planta, tal como foi publicado em *Vellozia* (2).

“*Osmhydrophora nocturna* (Bar. Rod. 1. cit. n. 38), ramis teretibus ad nodos eglandulosis laevis cylindraceis viridis; foliis bifoliatis cum cirrho intermedio foliolis triplinerviis ellipticis acutis supra nitentibus peciolulatis; racemis terminalibus.

“Tabula nostra VIII e IX. (Estampas I e II):

Alte scandens. *Rami* flexuosi, virenti, adulti fusciscenti, longitudinaliter striati.

Folia bifoliata cum cirrho simplici saepe caduco; petiolus 0,04-0,06 lg., cylindricus; petiolulus 0,05-0,06 lg., foliola elliptica, acuta basi subrotunda-retusa, triplinervia, nervi secundariis, penninervis, subtus prominentibus. *Inflorescentia* laxa, pauciflora, terminalis, 5-10 florum. *Flos* 0,11-0,14 le. *Calyx* 0,01 lg. *Corolla* alba; lobis patentibus, subovatis, obtusus prope basin glandulosis. *Stamina* 0,10 lg. infra medium tubum inserta; *sterile minutissimum*; atherae lobulis lanceolatis, acutis, divaricatis. *Discus* subannuliformis, minimus. *Ovarium* longe, conicum, lateraliter subsulcatum. *Ovula* in utroque loculo biseriata.

Stylus filiformis. *Fructus* ignotus. Hab. in silvis primaeyis ad Rio Purús et in locis arvensis ad Manaús Prov. Amaz. *Flor. Febr.*

O *Tanaccium nocturnum* (B. Rod.) Bur. et Schum., foi trazido do Amazonas por DUCKE (7b) para o Jardim Botânico do Rio de Janeiro em 1923. BARBOSA RODRIGUES (2), por não ter conseguido observar-lhe o fruto, ao criar o gênero *Osmhydrophora*, acrescentou:

.... “*Capsula non vidi*”, na descrição da espécie, declara: “*Fructus ignotus*”.

Coube ao naturalista DUCKE (7a) o ensejo de descrever o fruto de tal planta, fazendo-o da maneira seguinte: “*Le fruit est celui d'un vrai*



Tanaccium, une grosse capsule ligneuse dont la superficie est divisée par *Alignes longitudinales en 4 faces convexes.*”

No Jardim Botânico o *Tanaccium* em apreço vem sendo cultivado desde a época citada e, consoante diz CAMPOS PORTO (4), “uma das plantas já frutificou”.

No momento em que este trabalho é feito (setembro-outubro de 1942) os três exemplares de *Tanaccium nocturnum* (B. Rod.) Bur. et Schum apresentam-se em excelentes condições de desenvolvimento. Est. n. 14.

Em março deste ano, um dos espécimes referidos estava com flores; dessa floração, porém, não resultaram frutos.

II

São estes os caracteres histológicos observados:

Folha (limbo) secção transversa junto à nervura mediana; fotomicro n. 3:

a) *epiderme superior* inteiramente glabra, se apresenta constituída por único estrato de células; sua cutícula é fina e lisa; nela encontramos, embora em menor número, glândulas de que falaremos adiante; vista de face (fotomicro n. 4) se apresenta formada por células ricas em tanóides, as quais possuem membranas laterais muito onduladas; aqui não são observados estomas;

b) *epiderme inferior*; também formada por uma camada de células; é glabra; vista de face (fotomicro n. 5) apresenta suas células ricas também de tanóides; as paredes laterais são muito mais onduladas que na outra face, tendo, outrossim, inumeráveis denticulós; nesta face encontramos estomas e glândulas; os estomas, de tamanho uniforme, na maioria dos casos sem células subsidiárias, tem forma elipsoidal e medem 20-25 *micra* no eixo maior por 14-16 *micra* no eixo menor; estão os estomas irregularmente distribuídos, contando-se em média, 270-280 por 1mm²; as glândulas (Fotomicro n. 6) em maior quantidade que na página superior, são do tipo escamoso, formadas de um pedúnculo com 2 células e uma cabeça com 16 células dispostas radialmente; acham-se essas glândulas situadas em pequenas depressões existentes na superfície da epiderme, tanto no limbo como nas nervuras; as glândulas conteem gotículas de óleo e os tanóides já referidos na epiderme; o mesófilo, de estrutura bifacial, compreende o tecido em palissada, representado por uma só camada de

células relativamente pouco diferenciadas e o tecido esponjoso constituído por 5-7 camadas de elementos arredondados, com lacunas pequenas e pouco numerosas ; em suas células são muito frequentes gotas de óleo, coráveis pelo Sudão III, geralmente volumosas ; também aí se observam cristais aciculares, provavelmente de oxalato de cálcio ; percorrendo livremente o mesófilo, encontram-se (de modo semelhante ao que ocorre com a *Colea Commersonii* D.C., conforme diz SOLEREDER) (13) fibras esclerenquimatosas, fortemente lenhificadas ; essas fibras no *Tanaecium* em estudo (fotomicro n. 7) apresentam-se ramificadas, mais comumente com 3-5 pontas ; longas e de trajeto caprichoso, inserindo com frequência as suas pontas sob a epiderme, ficam elas em contacto com as faces internas das células dessas películas, por vezes em grande extensão.

Nervura mediana (fotomicro n. 8) : tem a forma plano-convexa, sendo que a face plana está voltada para o lado superior da folha ; *epiderme* inteiramente glabra, também constituída por uma camada de células ; a cutícula é, porém, muito espessa ; sob a epiderme encontramos um colênquima angular, discreto, constituído por cerca de 4-5 camadas de células, na face dorsal e, 2-3 ditas, na face ventral ; na *zona do periciclo* encontram-se feixes esclerenquimatosos, que tendem a se unir lateralmente ; a porção libero-lenhosa é, também, plano-convexa e se compõe de tecido liberiano externo, bem desenvolvido, e tecido lenhoso interno. No interior do lenho, que apresenta estrutura secundária, encontra-se um tecido medular, também lenhificado.

Peciolo (corte transversal fotomicro n. 9). *Epiderme* uniestratificada, desprovida de pelos ; cutícula muito espessa, apresentando glândulas iguais às descritas na epiderme inferior da folha ; mostra um *colênquima* pouco diferenciado, formado por 3-5 camadas celulares e, mais para dentro, numerosos feixes pericíclicos de esclerenquima ; no *cilindro central* já se observa estrutura secundária ; o contorno da região lenhosa apresenta-se fortemente ondulado ; *medula* constituída por células com paredes espessas e celulósicas.

Caulo (corte transversal fotomicro n. 10). O caule tinha, em secção transversa, contorno circular com 8 mm de diâmetro ; distinguem-se as seguintes camadas :

a) *epiderme* : formada por único estrato celular, inteiramente desprovida de pelos, apresentando-se fortemente cutinizada, sem as glândulas que observamos na epiderme inferior da folha e no peciolo.



b) *zona coleuquimatosa*: apresenta-se constituída por 4-6 pavimentos de células poligonais, com espessamento pouco nítido nos ângulos; as células dos diferentes estratos tem o mesmo tamanho e não mostram meatos entre si; na camada mais externa (sub-epidérmica) notam-se os primeiros sinais de atividades do felógeno.

c) *parênquima cortical*: de pequeno desenvolvimento, representado por cerca de 10 estratos de células arredondadas ou ovais, quasi todas conservando a maior extensão na direção tangencial; os biócitos deste tecido possuem membrana celulósica muito delgada e grande quantidade de amido; na região do periciclo existem numerosos feixes esclerenquimatosos, ora grandes, ora pequenos, sendo ambos os tipos distribuídos indiferentemente, por todo o campo.

d) *Liber secundário*: Compreende fibras esclerenquimatosas que se dispoem por faixas tangenciais (2-3 elementos de largura), interrompidas pelos raios do liber; tais faixas são particularmente visíveis no tecido que ocupa os sulcos do lenho.

e) *Lenho secundário*: apresenta, como particularidade interessante da estrutura, quatro sulcos distribuídos simetricamente em plena massa do lenho, (fotomicro n. 11) tendo por limite externo a região cambial e ocupados por tecidos do liber; são os *sulcos do lenho* que constituem o início da estrutura anômala, com frequência encontrada nas *Bigoniaceas*, conforme ensina SOLEREDER (13); no *Tanaecium*, aquí estudado, tal particularidade pode ser observada até macroscopicamente; observam-se vasos solitários ou múltiplos, estes geralmente constituídos de dois elementos; o contorno de sua luz é circular ou elipsoidal, na maioria das vezes o diâmetro, nos maiores vasos, é de 100 a 134 *micra*; os vasos referidos dispõem-se em fileiras e se acham cercados por biócitos de parênquima pouco numerosos, aliás, (parênquima parátraqueal escasso); os raios do lenho, formados por pequenas células poligonais alongadas no sentido radial, apresentam 1-3 células de largura na parte média; além dos vasos e parênquima já referidos, encontram-se também, dispostas regularmente em fileiras radiais, as fibras libriiformes; releva notar que, em certos pontos, essas fibras de parede delgada se confundem com os raios.

f) *medula*: bastante desenvolvida (fotomicro n. 12) mostrando contorno ondulado; na região externa (perimedular), observam-se com a máxima nitidez os feixes de lenho primário, especialmente o protoxilema,



cercados por elementos de paredes extremamente finas ; apresentam-se, tambem, constituídas por células poligonais (que são as mais numerosas) outras, arredondadas e finalmente, algumas quadriláteras, mais raras, porem; todas as células possuem paredes espessas e de natureza celulósica; grãos de amilo são encontrados em quantidade muito apreciavel na medula.

III

A presença da glicósido cianídrica no *Tanaecium nocturnum*. (B. Rod). Bur. et Schum. era de suspeitar-se, por causa do "aroma de amêndoas amargas", que tinha sido assinalado por todos os autores que se referiram a essa planta.

Para comprovar quimicamente essa presença, usamos a seguinte técnica :

100 g. de folhas frescas foram trituradas em gral de porcelana ; em seguida, foram maceradas em 400 g. de água destilada ; depois, foi o total transferido para frasco tubulado, ligado à serpentina de refrigerante ; foi procedida a destilação.

Ao atingir a temperatura de 60° C, foi notado o odor de amêndoas amargas.

Recolhemos os primeiros 100 cm³ do destilato. Sobre ele fizemos as reações :

a) assinalamos o desprendimento de intenso aroma de amêndoas amargas ;

b) tratamos uma porção do destilato pelo azotato de prata, obtendo precipitado branco, caseiforme, de cianeto de prata, solúvel no ácido azótico ;

c) uma porção do destilato foi submetida, sucessivamente, ao hidróxido de potássio, ao sulfato ferroso, ao cloréto férrico, aquecemos o todo e adicionamos ácido clorídrico, obtendo cor azul de ferrocianeto férrico que, pelo repouso, deixou depositar precipitado azul (azul da Prússia) ;

d) pequena porção do destilato foi adicionada de algumas gotas de sulfureto de amônio e aquecida ; juntou-se-lhe ácido clorídrico e filtrou-se ; ao filtrato foi gotejada solução de cloreto férrico, resultando aparecimento de coloração vermelha ;

e) vapores do destilato tornaram róseo o papel de filtro previamente umedecido em solução pícrica e hidróxido de potássio.

Assim, qualitativamente determinada a presença do ácido cianídrico no destilato, procuramos dosar o seu teor em HCN no aludido líquido.

Rigorosamente, em frasco aferido, fizemos solução a 1:1000 com o aludido soluto cianídrico. 100 cm³ dessa solução foram colocados em vaso da Boêmia, ao qual acrescentamos XV gotas de hidróxido de sódio a 36^o Be.; mais 10 cm³ de uma solução a 10 % de KI.

Pela bureta foi vertida a solução decinormal de azotato de prata até o aparecimento da turvação amarela, característica.

Por esse processo, fizemos vinte dosagens.

Como resultado final da média dessas dosagens, encontramos 2,760^{gr} de HCN para mil, o que constitui apreciável riqueza do composto ativo.

Outrossim, determinamos o teor de aldeído benzóico existente no destilato acima referido.

Para isso, empregamos o método de Denner com as modificações de Astruc e Juliet, aconselhados pelo Prof. VIRGILIO LUCAS (9).

O reativo daquele autor (Fenilidrazina bidestilada, 1 cm³; ácido acético cristalizável 1 g.; bissulfito de sódio líquido XX gotas; água destilada 100 cm³.) foi usado e como resultado encontramos

0,46 % de aldeído benzóico.

Obtivemos a osazona do destilato do *Tanaecium nocturnum* (B. Rod.) Bur. et Schum. tratando este pela fenilidrazina em meio aceto-acético, conforme aconselham ANDRADE (1) e DENIGÈS (5).

Cristalização obtida é a que se vê na fotomicro n. 13.

Finalmente: propomos que o *Tanaecium nocturnum* (B. Rod.) Bur. et Schum., à vista dos resultados a que chegamos, seja considerado farmacologicamente como

“2. Droga glicosídica;

b) Cianídrica”.

consoante o método de TSICHIRCI, citado pelo Prof. DEL VECCHIO (6).

Conclusões:

I

O *Tanaecium nocturnum* (B. Rod.) Bur. et Schum. deve ser catalogado entre as plantas tóxicas, devido ao seu alto teor em HCN.

II

O teor em HCN que encontramos no hidrolato obtido pela destilação das folhas dessa *Bignoniaceae* (e a referida planta é cianógena em todos os seus órgãos) é maior que o de outras espécies brasileiras, inclusive *Holocalyx Glaziovii* Taub., estudada pelo Prof. VIRGÍLIO LUCAS. (9)

III

O emprego do citado *Tanacetium* na terapêutica deve ser convenientemente estudado, podendo, talvez, substituir vantajosamente o *louro-crejo* importado.

IV

O *Tanacetium nocturnum* (B. Rod.) Bur. et Sehum., muito embora seja de *habitat* setentrional, pode ser cultivado facilmente, no Brasil, pelo menos até o paralelo 23 sul do Equador.

BIBLIOGRAFIA

- 1) ANDRADE Prof. Ant. de — *Notas tomadas nas aulas de Química Analítica na Universidade do Brasil* (inéditas)
- 2) BARBOSA RODRIGUES J. — *Eclogue plantarum novarum, in Vellozia*. Vol. 1, 49-50, 2.^a ed. Rio de Janeiro. 1891.
- 3) ENGLER A. PRANTL K. — *Die Naturlichen Pflanzenfamilien*, 1895.
- 4) CAMPOS PORTO P. — *Plantas indígenas e exóticas da Amazônia, in Rodriguêsia*, n. 5, 1935, págs. 154-155.
- 5) DENIGÈS G. — *Précis de Chimie Analytique, Paris*. 1913., pág. 206.
- 6) DEL-VECCHIO Prof. J. C. — *Introdução ao estudo farmacognóstico das drogas vegetais brasileiras*, Rio, 1915. pág. 100.
- 7) DUCKE ADOLPHO — a) *Plantes nouvelles, etc.* in Arq. J.B. do Rio de Janeiro, 1922, Vol. III, pág. 252; b) Vol. V, 1930, pág. 96.
- 8) LÖFGREN A. — *Manual das Fam. Nat. Fanc.* Rio, 1917.
- 9) LUCAS Prof. VIRGÍLIO — *O Alecrim de Campinaç, in Rev. da Fl. Medi.* Rio junho, 1941.
- 10) PACHECO LEÃO Prof. A. — *Enumeração das Plants. amz. culti. no J. B.* in Arq. do J. B. Vol. V, pág. 96.
- 11) PECEGUÊIRO DO AMARAL Prof. T. V. — *Química Orgânica*, Rio 1921, pág. 354.
- 12) PIO CORRÊA, — *Dic. das Plts. uteis do Brasil*, Vol. II, pág. 406.

13- SOLEREDER Dr. H. e BOODLER L. A. — *Systematic Anatomy of the dicotyledons*, Oxford, 1908, pág. 606.

14) MARTIUS — *Flora Brasiliensis*. Vol. VIII, pars. II, págs. 184, 185.

EXPLICAÇÃO DAS ESTAMPAS

- 1 — Ramo florífero, folha e diagrama floral do *Tanaccium nocturnum*. (B. Rodr.) Bur. et Schum. Desenho original de Barbosa Rodrigues (2).
- 2 — Detalhes florais do *Tanaccium nocturnum* (B. Rodr.) Bur. et Schum. Desenhos originaes de Barbosa Rodrigues (2).
- 3 — Secção transversal do limbo de *T. nocturnum* (B. Rodr.) Bur. et Schum. X 225.
- 4 — Epiderme superior vista de face X 280.
- 5 — Epiderme inferior vista de face X 210.
- 6 — Glândulas do tipo escamoso existentes com maior frequência na epiderme inferior X 210.
- 7 — Fibras esclerenquimatosas existentes no mesófilo X 100.
- 8 — Secção transversal da nervura mediana X 90.
- 9 — Secção transversal do peciolo X 67.
- 10 — Secção transversal do caule X 58.
- 11 — Secção transversal do caule, vendo-se um *sulco do leuho*; anomalia frequentemente encontrada em *Bignoniaceae* X 56.
- 12 — Secção transversal do caule (lenho e medula) X 56.
- 13 — Cristais da osazona de *Tanaccium* X 230.
- 14 — *Tanaccium nocturnum* (Bar. Rodr.) Bur. et Schum. cultivado no Jardim Botânico do Rio de Janeiro.